

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 5月15日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-137820

[ST.10/C]:

[JP2003-137820]

出 願 人

Applicant(s):

株式会社神戸製鋼所

2003年 6月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3043600

【書類名】 特許願

【整理番号】 15PK5494

【提出日】 平成15年 5月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/205
C04B 35/52

【発明の名称】 ガラス状炭素製のCVD装置用インナーチューブ及びその製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

【氏名】 濱口 眞基

【特許出願人】

【識別番号】 000001199

【氏名又は名称】 株式会社 神戸製鋼所

【代理人】

【識別番号】 100089196

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶 良之

【電話番号】 06-6300-3590

【選任した代理人】

【識別番号】 100104226

【弁理士】

【氏名又は名称】 須原 誠

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-140809

【出願日】 平成14年 5月15日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014731

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0103969

【包括委任状番号】 0000795

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガラス状炭素製のCVD装置用インナーチューブ及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス状炭素よりなるCVD装置用インナーチューブにおいて、内外周面の表面粗さが、JIS B0651及びJIS B0601に準ずる方法で測定される中心線平均粗さ(Ra)で $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、表面に存在する鉄、銅、クロム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム及びアルミニウムの濃度が、それぞれ、 $5 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 未満であることを特徴とするガラス状炭素製のCVD装置用インナーチューブ。

【請求項2】 熱硬化性樹脂を成形して熱硬化性樹脂製チューブを得る工程と、熱硬化性樹脂製チューブを炭素化处理する工程と、得られたガラス状炭素製チューブの内外周面を同時に機械的表面粗面化处理により粗面化する工程と、この粗面化されたガラス状炭素製チューブをハロゲンを含むガス雰囲気中で高温加熱し高純度化处理する工程とを含むことを特徴とするガラス状炭素製CVD装置用インナーチューブの製造方法。

【請求項3】 熱硬化性樹脂を成形して熱硬化性樹脂製チューブを得る工程と、熱硬化性樹脂製チューブの内外周面を同時に機械的表面粗面化处理により粗面化する工程と、この粗面化された熱硬化性樹脂製チューブを炭素化处理する工程と、得られたガラス状炭素製チューブをハロゲンを含むガス雰囲気中で高温加熱し高純度化处理する工程とを含むことを特徴とするガラス状炭素製のCVD装置用インナーチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガラス状炭素製のCVD装置用インナーチューブ及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

周知のように、半導体デバイスの製造には、原料ガスの化学反応や分解を利用して生成させた窒化シリコン (Si_3N_4)、ポリシリコンなどを薄膜状にウェハ上に形成する、いわゆる化学気相堆積法 (Chemical Vapor Deposition Method、以下、CVD法という) が採用されている。図1はCVD法による成膜を行う半導体デバイス製造用CVD装置の一つである縦型減圧CVD装置 (縦型LPCVD装置) を例示する概略構成説明図である。なお、減圧CVDでは、一般に、温度500～800℃で、0.1～30 Torr (約0.013 kPa～4.0 kPa) の圧力で成膜が行われる。

【0003】

この縦型減圧CVD装置は、図1に示すように、空断面円形で上部がドーム状をなす石英製のアウターチューブ (反応容器) 2と、このアウターチューブ2内に配され、円筒状をなすインナーチューブ1と、さらにこのインナーチューブ1の内側に配され、多数枚のシリコンウェハ3を縦に並べて搭載するウェハ搭載ボード4と、インナーチューブ1の内側に原料ガス (反応ガス) を導入するガスインジェクタ5aを有するとともに、反応後のガスあるいは未反応ガスをアウターチューブ2内から排出させるガス排気口5bを有するマニホールド5と、アウターチューブ2の外側にこれを囲繞する状態で配された円筒状をなすヒータ6とを備えている。

【0004】

このようなCVD装置用のインナーチューブ1は、CVD工程でのシリコンウェハ3の温度均一化やガスの流れの制御などの役割を果たすものであり、温度500℃以上での耐熱性と、腐食性のガス雰囲気下でも使用可能な耐腐食性が要求されるものである。

【0005】

さらに、インナーチューブ1には、堆積するCVD付着物との密着性に優れ、CVD付着物が剥離し難いことが要求される。この点について説明すると、CVD工程では、原料ガスが加熱されて分解あるいは化学反応することにより、シリコンウェハ3上に所望のCVD膜 (例えば、ポリシリコン膜あるいは窒化シリコン膜) が形成される。一方、インナーチューブ1の周表面にも前記原料ガスの分

解あるいは化学反応に伴ってCVD付着物（例えば、ポリシリコン付着物あるいは窒化シリコン付着物）が堆積する。このインナーチューブ1に堆積しているCVD付着物は、装置運転時間の経過に伴って徐々に増加する。そして、インナーチューブ1からCVD付着物が剥離したり、CVD付着物に微小亀裂（マイクロクラック）が生じたりすることにより発塵が起り、シリコンウェハ3にパーティクル（微小粒子不純物）が付着し、半導体デバイス製品の歩留まりが低下することになる。ここで、パーティクルとは、光学的ウェハ検査装置で走査したときに検出される欠陥を指している。このようなインナーチューブ1に堆積しているCVD付着物の剥離によるパーティクルの発生を防止するために、定期的にインナーチューブ1のCVD付着物を除去するクリーニング作業が行われている。

【0006】

このように、CVD装置用のインナーチューブには、優れた耐熱性と耐腐食性が要求されるとともに、CVD付着物除去などのメンテナンスの負担を軽減するため、CVD付着物が剥離し難いことが要求される。そこで、このような要求に応えることができるものとして、本出願人は、ガラス状炭素よりなり、JIS B0651及びJIS B0601に準ずる方法で測定される内周面（内部表面）の表面粗さが5～100nm（0.005～0.1μm）であるCVD装置用インナーチューブを先に提案している（特開2001-332504号公報）。

【0007】

また、従来より、ガラス状炭素部材、あるいは黒鉛基材にガラス状炭素被覆を施してなる部材において、CVD付着物との密着性を高めるために、ブラスト処理を行って表面を粗面化することが知られている（例えば、特開2001-342068号公報、特公平6-86662号公報）。

【0008】

一方、CVD装置用インナーチューブなどの成膜装置部品に含有される不純物は、成膜工程（CVD工程）でウェハに混入して、製作されたデバイスの動作不良の原因となりうるということが知られている。そのため、部品表面に存在する金属不純物の濃度（表面金属濃度）は、 $10 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下、より好ましくは、 $5 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下とする必要のあることが指摘され

ている。実際、ガラス状炭素製ダミーウェハについては、しかるべき品質管理下で製造されたものでは、 $5 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下の値を達成できることが示されている。なお、このような市販のガラス状炭素製ダミーウェハは、表面が鏡面仕上げされており、その表面粗さが $0.1 \mu\text{m}$ 以下である。このように、ガラス状炭素製のCVD装置用インナーチューブについても、表面金属濃度が $5 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であることが必要とされる。

【0009】

なお、前記表面金属濃度は、シリコンウェハ表面の金属分析法に準じて測定される。すなわち、2%フッ酸と2%過酸化水素水の混合溶液により部品表面を抽出し、抽出液をICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析計）で定量分析し、この測定された金属量を、抽出に供された部品表面積当りの原子数（ atoms/cm^2 ）で表示するようになっている。

【0010】

【特許文献1】

特開2001-332504号公報

【特許文献2】

特開2001-342068号公報

【特許文献3】

特公平6-86662号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ガラス状炭素製のCVD装置用インナーチューブにおいて、CVD付着物との密着性を高めるためにブラスト処理を行って表面を粗面化し、CVD付着物との密着性を改善してもCVD工程で発生するパーティクルが粗面化による金属不純物の増加に起因して減少しない場合があることがわかった。

【0012】

ガラス状炭素などの炭素材料については、以下のような高純度化処理が可能ながことが知られている。この炭素材料の高純度化処理は、ハロゲンを含むガス雰囲気中にて通常2000℃以上の高温で加熱し、炭素材料内部にハロゲンガスを浸

透させ、炭素材料中の金属不純物を該炭素材料から揮散させる処理である。そこで、前述した粗面化によってインナーチューブ表面に導入される金属不純物を規定値未満に抑制するために、高純度化処理を行うことが考えられる。

【 0 0 1 3 】

ところが、高純度化処理を行うと炭素材料に寸法歪みが生じることがある。このため、高い真円度が要求される C V D 装置用インナーチューブでは、高純度化処理を行っても寸法修正加工することなくそのまま高い真円度が得られるようにすることが重要になる。

【 0 0 1 4 】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、パーティクル発生原因となる金属不純物の増加を招くことなく粗面化がなされて C V D 付着物との密着性に優れるとともに、高い真円度を有するガラス状炭素製の C V D 装置用インナーチューブ及びその製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明は次のように構成されている。

【 0 0 1 6 】

請求項 1 の発明は、ガラス状炭素よりなる C V D 装置用インナーチューブにおいて、内外周面の表面粗さが、J I S B 0 6 5 1 及び J I S B 0 6 0 1 に準ずる方法で測定される中心線平均粗さ (R a) で $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、表面に存在する鉄、銅、クロム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム及びアルミニウムの濃度が、それぞれ、 $5 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 未満であることを特徴とするガラス状炭素製の C V D 装置用インナーチューブである。

【 0 0 1 7 】

請求項 2 の発明は、熱硬化性樹脂を成形して熱硬化性樹脂製チューブを得る工程と、熱硬化性樹脂製チューブを炭素化処理する工程と、得られたガラス状炭素製チューブの内外周面を同時に機械的表面粗面化処理により粗面化する工程と、この粗面化されたガラス状炭素製チューブをハロゲンを含むガス雰囲気中で高温加熱し高純度化処理する工程とを含むことを特徴とするガラス状炭素製 C V D 装

置用インナーチューブの製造方法である。

【 0 0 1 8 】

請求項 3 の発明は、熱硬化性樹脂を成形して熱硬化性樹脂製チューブを得る工程と、熱硬化性樹脂製チューブの内外周面を同時に機械的表面粗面化処理により粗面化する工程と、この粗面化された熱硬化性樹脂製チューブを炭素化処理する工程と、得られたガラス状炭素製チューブをハロゲンを含むガス雰囲気中で高温加熱し高純度化処理する工程とを含むことを特徴とするガラス状炭素製の C V D 装置用インナーチューブの製造方法である。

【 0 0 1 9 】

【発明の実施の形態】

本発明によるガラス状炭素製の C V D 装置用インナーチューブは、表面凹凸に基づく物理的な接着効果（アンカー効果）を利用すべく内周面及び外周面を粗面化して、内外周面と C V D 付着物との密着性を高めるようにしている。本発明による C V D 装置用インナーチューブは、内外周面の表面粗さが、J I S B 0 6 5 1 及び J I S B 0 6 0 1 に準ずる方法で測定される中心線平均粗さ（R a）で 0. 3 ～ 3 μ m の範囲内を満足するものである。

【 0 0 2 0 】

表面粗さが 0. 3 μ m より小さいと、C V D 付着物との密着性が十分でなく、比較的小さい厚みで C V D 付着物に微小亀裂（マイクロクラック）が生じる。そのためパーティクルが多く発生して、C V D 装置用インナーチューブの頻繁な交換が必要となってしまう。一方、表面粗さが 3 μ m より大きいと、インナーチューブの表面自体が脱落し易くなるのでよくない。

【 0 0 2 1 】

なお、本発明による C V D 装置用インナーチューブは、ガラス状炭素よりなるものであるから、 3×10^{-6} 前後の線膨張係数を示す。この値は、窒化シリコン膜の線膨張係数： $3. 4 \times 10^{-6}$ に近いものである。そのため、窒化シリコンの成膜を行う場合、温度変化によるインナーチューブと窒化シリコン付着物との寸法変化量の違いによって生じる応力が小さく、インナーチューブ周面と窒化シリコン付着物との密着性の向上に寄与すると考えられる。

【0022】

本発明によるCVD装置用インナーチューブは、表面に存在する鉄、銅、クロム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム及びアルミニウムの濃度が、それぞれ、 $5 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 未満であることを満足するものである。インナーチューブ内外周面の表面に不純物として存在するこれら金属のうちのいずれかの金属の濃度が $5 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以上では、該金属に起因するパーティクルが多く発生するのでよくない。

【0023】

本発明によるガラス状炭素製のCVD装置用インナーチューブを製造するには、(a)熱硬化性樹脂を成形して熱硬化性樹脂製チューブを得る工程と、(b)熱硬化性樹脂製チューブを炭素化处理する工程と、(c)得られたガラス状炭素製チューブの内周面及び外周面を同時に機械的表面粗面化处理により粗面化する工程と、(d)この粗面化されたガラス状炭素製チューブをハロゲンを含むガス雰囲気中で高温加熱し高純度化处理する工程とにより製造することができる。

【0024】

まず、(a)熱硬化性樹脂を成形して熱硬化性樹脂製チューブを得る。この場合、遠心成形して熱硬化性樹脂製チューブを成形することがよい。遠心成形法は、遠心力により熔融状態の熱硬化性樹脂を遠心成形型（遠心成形金型）の内側面に流動させ硬化させる方法である。遠心成形法による成形を行うことにより、大口径・長尺の熱硬化性樹脂製チューブの成形が容易であるとともに、寸法精度の良いものが得られ、さらには成形時におけるガス抜けが良好で内部に気孔欠陥のない熱硬化性樹脂製チューブを得ることができる。

【0025】

次に、(b)熱硬化性樹脂製チューブを炭素化处理してガラス状炭素製チューブを作製する。炭素化处理は、熱硬化性樹脂製チューブを不活性ガス（窒素ガス）雰囲気下にて例えば 1600°C で熱処理して炭化させる。

【0026】

次に、(c)得られたガラス状炭素製チューブの内周面及び外周面を同時に機械的表面粗面化处理により粗面化する。機械的表面粗面化处理とは、公知の機械

的手法によって、ガラス状炭素製チューブの表面に微小凹凸を形成させる処理である。この機械的表面粗面化処理による粗面化では、後工程で行う高純度化処理による寸法歪みが極力小さくなるようにするために、チューブ内周面及び外周面を同時に粗面化する必要がある。この場合、理由は明らかではないが、片面ずつ粗面化処理を行うと、後工程での高純度化処理において比較的大きい歪みが生じて、真円度の高いCVD装置用インナーチューブを得ることが難しかった。

【 0 0 2 7 】

機械的表面粗面化処理としては、例えば、サンドブラスト処理や研磨処理などが挙げられる。特にサンドブラスト処理が好ましい。サンドブラスト処理に用いるブラスト粉としては特に限定されず、炭化珪素粉やアルミナ粉などのセラミックス粉、金属粉、ガラスビーズなど、公知のブラスト粉を採用できる。この場合、表面粗さが0.3～3 μ mの範囲内を満足するガラス状炭素製のCVD装置用インナーチューブを得るには、番手が#220～800の微粉を用いることが一般的である。サンドブラスト処理の具体例としては、軸回転するガラス状炭素製チューブの内周面と外周面とに同時に炭化珪素の水スラリーをふきつけて、内外周面を同時にサンドブラスト処理して粗面化する。

【 0 0 2 8 】

なお、機械的表面粗面化を行った後、さらに、粗面化されたガラス状炭素製チューブの内外周面を電解酸化処理によりエッチングする工程を行うことも好ましい態様である。この電解酸化処理を行うことにより、第1に、予めサンドブラスト処理等の機械的表面粗面化処理により粗面化されたチューブ内外周面にさらに微細な凹凸を形成して、CVD付着物(CVD膜)との密着性をより確実に高め、CVD付着物に微細亀裂が生じて発塵することを防止できる。また、第2に、チューブ内外周面をエッチングすることで、機械的表面粗面化処理による粗面化で生じる可能性のある、表面微粉や加工ダメージ層を除去して、CVD装置用インナーチューブ自体からの発塵を防止することができる。電解酸化処理法は、操作性の良さ、反応制御の容易さ等の点から、空気など酸化性雰囲気中で加熱する気相酸化処理法や、炭素を溶解することのできる薬液中に浸漬する薬剤酸化処理法に比べて、実用的な表面処理方法である。

【 0 0 2 9 】

次に、(d) この粗面化処理されたガラス状炭素製チューブを、ハロゲンを含むガス雰囲気中で高温加熱し高純度化処理する。この高純度化処理を行うことにより、機械的表面粗面化処理による粗面化によってガラス状炭素製チューブ表面に導入される金属不純物を規定値未満に抑制して、表面に存在する鉄、銅、クロム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム及びアルミニウムの濃度を、それぞれ、 $5 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 未満に抑制することができる。

【 0 0 3 0 】

この場合、本発明者が検討したところ、インナーチューブの表面粗度が $3 \mu\text{m}$ を超えると、高純度化処理を行っても前記した各金属の濃度を $5 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 未満に抑制することは困難であった。この理由は明らかではないが、高度に粗面化すると、実効的表面積が増大するために、インナーチューブの幾何学的表面積当りの表面の金属濃度が高くなるためと考えられる。したがって、表面金属濃度を抑制するという目的からしても、CVD装置用インナーチューブの内外周面の表面粗さの上限値を $3 \mu\text{m}$ とすることがよい。なお、高純度化処理を行った後は、フッ酸、塩酸又は過酸化水素などを用いる通常の洗浄方法により内外周面の洗浄を行う。

【 0 0 3 1 】

本発明による製造方法では、機械的表面粗面化処理により粗面化する工程は、熱硬化性樹脂製チューブを成形する工程に次いで行うようにしてもよい。すなわち、本発明によるガラス状炭素製のCVD装置用インナーチューブは、熱硬化性樹脂を成形して熱硬化性樹脂製チューブを得る工程と、熱硬化性樹脂製チューブの内外周面を同時に機械的表面粗面化処理により粗面化する工程と、この粗面化された熱硬化性樹脂製チューブを炭素化処理する工程と、得られたガラス状炭素製チューブをハロゲンを含むガス雰囲気中で高温加熱し高純度化処理する工程とにより製造するようにしてもよい。なお、炭素化処理する工程の後に、高純度化処理に先立ち前記電解酸化処理によりエッチングする工程を行うようにしてもよい。

【 0 0 3 2 】

また、熱硬化性樹脂製チューブについては、熱硬化性樹脂製チューブを炭素化処理するに先立ち、あるいは、熱硬化性樹脂製チューブを機械的 surface 粗面化処理するに先立ち、必要に応じて熱硬化性樹脂製チューブのキュアリング（熱処理）を行うようにしてもよい。

【 0 0 3 3 】

【実施例】

図 2 は本発明の実施に使用される遠心成型型の一例を概略的に示す断面図である。遠心成型型 1 0 は、遠心成型型本体 1 1、底板 1 2 及びフランジ堰 1 3 により構成されている。遠心成型型本体 1 1 は、ステンレス鋼製で円筒形をなし、その片側端面が着脱可能な底板 1 2 を介して伝達部材であるベルトによって駆動用モータに接続されている。遠心成型型本体 1 1 の他方端には、熱硬化性樹脂が漏れ出ないように着脱可能な円環状のフランジ堰 1 3 が取付けられており、このフランジ堰 1 3 は、樹脂硬化反応時に発生するガスが外部へ抜けるように開口部を有している。遠心成型型本体 1 1 は、成形された熱硬化性樹脂製チューブの取出しを容易にするため 2 分割構造になっている。遠心成型に際しては、遠心成型型本体 1 1 内に原料である熱硬化性樹脂を装填し、遠心成型型 1 0 を回転させながら、熱硬化性樹脂を硬化反応の進行する温度以上に加熱する。熱硬化性樹脂に対する加熱は、遠心成型型本体 1 1 を間隔をあけて囲繞するように配置された電気ヒータにより行われるようになっている。

【 0 0 3 4 】

（１）原料樹脂：ガラス状炭素の原料としては、フェノール樹脂やフラン樹脂などの熱硬化性樹脂が好適である。本実施例では、市販のフェノール樹脂である群栄化学製 P L 4 8 0 4 を用いた。なお、このフェノール樹脂の使用にあたり、6 5℃、1 0 T o r r の減圧下で 6 時間処理して、水分率が 5 w t % 以下となるまで脱水を行ったものを用いた。

【 0 0 3 5 】

（２）フェノール樹脂製チューブの作製：遠心成型型 1 0 を備えた遠心成型機を用いた。遠心成型型 1 0 に前記フェノール樹脂を所定量装填し、遠心成型型 1 0 表面温度を 1 0 0℃に加熱してこの温度に保持したまま 5 時間、遠心成型型 1

0 を毎分 6 0 0 回転の速度で回転させた。その後、室温まで冷却して、フェノール樹脂製チューブを遠心成形型 1 0 から取出した。このようにして、厚み 3 mm、外径 3 2 0 mm、長さ 1 5 0 0 mm のフェノール樹脂製チューブを得た。

【 0 0 3 6 】

(3) キュアリング：フェノール樹脂製チューブを、空气中 3 0 0 °C で 2 0 0 時間加熱処理した。なお、このキュアリングは、次の炭素化处理（炭化焼成）工程でのフェノール樹脂製チューブの熱変形を防止するために行うものであり、変形の恐れがない場合には省略することも可能である。

【 0 0 3 7 】

(4) 炭素化处理：前記フェノール樹脂製チューブを不活性ガス（窒素）雰囲気下にて 1 6 0 0 °C で熱処理して炭化させた。このようにして、厚み 2 . 5 mm、外径 2 6 8 mm、長さ 1 2 6 5 mm のガラス状炭素製チューブを 4 個得た。

【 0 0 3 8 】

(5) サンドブラスト処理：4 個のガラス状炭素製チューブについて、それぞれ、軸回転するガラス状炭素製チューブの内周面と外周面とに同時に炭化珪素の水スラリーをふきつけて、内外周面を同時に粗面化した。この場合、4 個のガラス状炭素製チューブごとに粒度の異なる炭化珪素粉を用い、他の条件（圧力、ノズル・ガラス状炭素製チューブ間距離）は同一にした。

【 0 0 3 9 】

(6) 電解酸化処理：粗面化された 4 個のガラス状炭素製チューブについて、0 . 1 m o l / リットルの水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、白金電極を対極（陰極）として電解酸化処理を行った。しかる後、この電解酸化処理したものを常法に従い洗浄し、その乾燥を行った。

【 0 0 4 0 】

(7) 高純度化处理：電解酸化処理された 4 個のガラス状炭素製チューブについて、塩素を含むガス雰囲気中で 2 2 0 0 °C に高温加熱して高純度化处理を行った。しかる後、この高純度化处理されたものについて、2 % フッ酸と 2 % 過酸化水素水との混合液により洗浄し、次いで超純水によるすすぎを繰り返した後、クリーンルーム内でその乾燥を行った。このようにして実施例 1 ～ 4 のガラス状炭

素製のCVD装置用インナーチューブを得た。

【0041】

各CVD装置用インナーチューブの内外周面の中心線平均粗さ(Ra)の測定は、ランクテラ社製触針式粗さ計を用いてJIS B0651及びJIS B0601に準じて行った。なお、内周面及び外周面の各々においてハンドリング時などに生じた表面傷のない領域2点において測定し、それらの平均値を採用した。

【0042】

次に、比較例1～5について説明する。比較例1と比較例2は、フェノール樹脂製チューブの作製→キュアリング→炭素化处理→高純度化处理→サンドブラスト処理（比較例1は実施例1と同一条件、比較例2は実施例2と同一条件）→電解酸化処理という工程により作製されたものである。サンドブラスト処理及び電解酸化処理を高純度化处理の後に行う以外は、実施例と同じにして作製したものである。

【0043】

比較例3は、実施例1～4と同一の工程により作製されたものであるが、サンドブラスト処理において粒度の小さい炭化珪素粉を用いて粗面化されたものである。比較例4は、実施例1～4と同一の工程により作製されたものであるが、サンドブラスト処理において逆に粒度の大きい炭化珪素粉を用いて粗面化されたものである。

【0044】

比較例5は、サンドブラスト処理に際し、まず、ガラス状炭素製チューブの内周面をサンドブラスト処理し、しかる後に、外周面をサンドブラスト処理したものである。この相違点以外は実施例4と同一の工程により作製されたものである。

【0045】

次に、実施例と比較例のガラス状炭素製のCVD装置用インナーチューブについて、縦型減圧CVD装置に組み込み、処理温度770℃にてジクロロシラン(SiCl_2H_2)とアンモニア(NH_3)との混合ガスを流し、シリコンウェハ上

に窒化シリコン膜を1回の成膜当り150nm(0.15μm)成膜し、前記シリコンウェハについてパーティクル測定を行った。なお、パーティクル数は、1回目の成膜時と100回目の成膜時における0.2μm以上のパーティクルカウントを表示した。パーティクル数の測定には、トプコン社製WH-1700型サーフスキャンを用いた。その結果を、表面粗度(JIS B0601に規定される中心線平均粗さ(Ra))、真円度及び表面金属濃度とともに表1に示す。

【0046】

【表 1】

区分	表面粗さ Ra(μm)	真円度 (mm)	表面金属濃度 (×10 ¹⁰ atoms/cm ²)								パライム数 (個/面)	
			Fe	Cu	Cr	Na	K	Ca	Mg	Al	1回目	100回目
実施例 1	0.32	0.9	<0.2	0.3	<0.2	0.4	0.4	1.2	0.6	1.3	26	52
実施例 2	1.3	0.8	<0.2	<0.2	<0.2	0.5	0.4	0.9	0.5	2.1	35	58
実施例 3	1.3	1.1	1.3	0.9	0.3	3.8	4.5	4.2	3.6	4.4	21	55
実施例 4	2.6	1.2	0.9	0.5	<0.2	1.6	1.9	1.8	1.1	3.1	39	48
比較例 1	0.32	0.8	7.8	1.4	1.2	10.6	11.2	13.5	16.3	13.9	336	—
比較例 2	1.3	0.8	5.9	2.4	1.6	13.7	10.5	12.1	11.6	16.2	415	—
比較例 3	0.26	1.3	<0.2	<0.2	<0.2	1.3	2.2	3.8	1.2	<0.2	31	—
比較例 4	3.5	1.4	8.2	1.5	1.1	6.8	5.9	9.8	8.4	2.6	293	—
比較例 5	2.4	3.2	0.8	0.3	<0.2	0.3	0.6	1.9	2.2	0.9	—	—

真円度は、インナーチューブ上端の外径最大値と外径最小値との差により表示した。

【0047】

表 1 によりわかるように、実施例 1～4 は、内外周面の表面粗度と表面金属濃

度が本発明で規定する範囲を満足するものであり、成膜 1 回目及び累積膜厚が $15\text{ }\mu\text{m}$ に達した時点（100 回目）でもパーティクル数が 60 個以下に収まっており、デバイスの歩留まりは満足できるものであった。

【0048】

一方、比較例 1 と比較例 2 とは、サンドブラスト処理及び電解酸化処理を高純度化処理の後に行ったものであるから、サンドブラスト処理による粗面化によってガラス状炭素製チューブ表面に導入された金属不純物が残留し、表面金属濃度が本発明の規定から外れている。このため、成膜初期から、おそらく金属不純物に起因すると思われる多くのパーティクルが発生し、デバイス製造に使用することができなかった。

【0049】

比較例 3 は、粒度の小さい炭化珪素粉を用いてサンドブラスト処理されたもので表面粗さが本発明の下限値を下回っている。比較例 3 は、成膜初期にはパーティクルは少ないものの、累積膜厚が増加するとともに CVD 付着物にマイクロクラックが発生してパーティクル数が管理値を超えたため、100 回の連続成膜ができなかった。比較例 4 は、粒度の大きい炭化珪素粉を用いてサンドブラスト処理されたもので表面粗さが本発明の上限値を超えている。比較例 4 は、表面粗さが $3.5\text{ }\mu\text{m}$ と上限値 $3\text{ }\mu\text{m}$ より大きいことから、高純度化処理を行っても表面金属濃度が Fe ほかの元素において $5 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以上になっており、成膜 1 回目のパーティクルが多いため、デバイス製造に使用することができなかった。

【0050】

比較例 5 は、高純度化処理において比較的大きな歪みが生じて真円度（インナーチューブ上端の外径最大値と外径最小値との差）が 3.2 mm と悪かったため、縦型減圧 CVD 装置のインナーチューブとして使用することができなかった。

【0051】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、パーティクル発生原因となる金属不純物の増加を招くことなく粗面化がなされて CVD 付着物との密着性に優れるとともに

に、粗面化に起因するインナーチューブ自体からのパーティクル発生原因となる発塵を起こし難く、これによってCVD付着物の除去を行うクリーニングの周期の延長を図ることでインナーチューブのメンテナンスの負担を軽減することができる、また、高い真円度を有してCVD装置用として好適なガラス状炭素製のCVD装置用インナーチューブ及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

CVD法による成膜を行う半導体デバイス製造用CVD装置の一つである縦型減圧CVD装置（縦型LPCVD装置）を例示する概略構成説明図である。

【図 2】

本発明の実施に使用される遠心成型型の一例を概略的に示す断面図である。

【符号の説明】

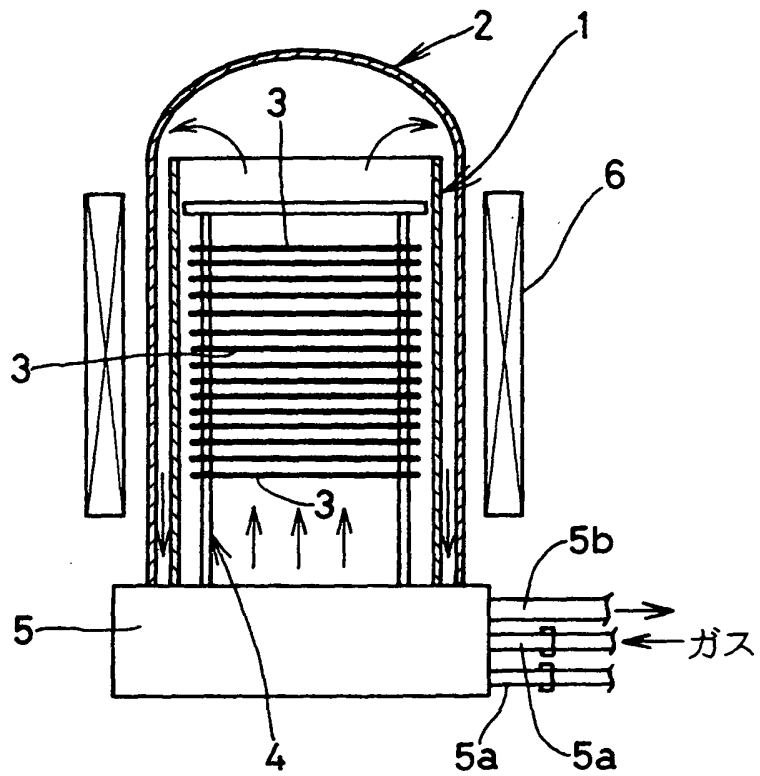
1…インナーチューブ 2…アウターチューブ 3…シリコンウェハ 4…ウェハ搭載ボード 5…マニホールド 5 a…ガスインジェクタ 5 b…ガス排気口 6…ヒータ 1 0…遠心成型型 1 1…遠心成型型本体 1 2…底板 1 3…フランジ堰

、 4 、

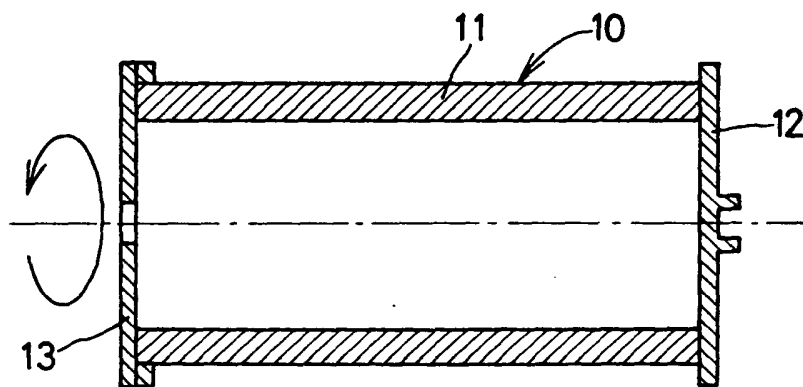
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 パーティクル発生原因となる金属不純物の増加を招くことなく粗面化がなされてCVD付着物との密着性に優れるとともに、高い真円度を有するガラス状炭素製のCVD装置用インナーチューブ及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 内外周面の表面粗さが、JIS B0651及びJIS B0601に準ずる方法で測定される中心線平均粗さ(Ra)で0.3～3μmであり、表面に存在する鉄、銅、クロム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム及びアルミニウムの濃度が、それぞれ、 $5 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 未満であることを特徴とするガラス状炭素製のCVD装置用インナーチューブ。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001199]

1. 変更年月日 2003年 4月22日

[変更理由] 名称変更

住 所 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

氏 名 株式会社神戸製鋼所